

Photopolymerisation with organometal salts.**Publication number:** EP0094914**Publication date:** 1983-11-23**Inventor:** IRVING EDWARD DR; JOHNSON BRIAN FREDERICK
GILBER; MEIER KURT DR**Applicant:** CIBA GEIGY AG (CH)**Classification:****- International:** *G03F7/038; C08G59/00; C08G59/18; C08G59/68;
C08G65/10; G03F7/029; G03F7/038; C08G59/00;
C08G65/00; G03F7/029; (IPC1-7): G03C1/68;
C08G59/68; C08G65/10***- european:** C08G59/68; C08G65/10P; G03F7/029**Application number:** EP19830810206 19830513**Priority number(s):** GB19820014609 19820519**Also published as:**

JP58213019 (A)



EP0094914 (A3)



EP0094914 (B1)

Cited documents:

US3709861

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0094914**

1. A polymerisable composition comprising (a) a compound, or mixture of compounds, containing at least one 1,2-epoxide group, (b) an effective amount of a salt of the formula see diagramm : EP0094914,P15,F1 where Y represents an arene group or a cyclic dienylum group, Q represents an atom of a d-block transition element chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper ; niobium, molybdenum, ruthenium, rhodium, palladium, silver ; tantalum, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, and gold, a is a positive integer such that the atom Q has a closed electron shell configuration, M represents an atom of a metal or metalloid, n is 4, 5, or 6, and is one more than the valency of M, and X represents a fluorine or chlorine atom, with the proviso that if M represents antimony, n is 6, and five of the symbols X represent fluorine, then one may alternatively represent a hydroxo group.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 094 914
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83810206.9

(51) Int. Cl.²: G 03 C 1/68

C 08 G 59/68, C 08 G 65/10

(22) Anmeldetag: 13.05.83

(30) Priorität: 19.05.82 GB 8214609

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

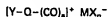
(72) Erfinder: Irving, Edward, Dr.
41, Swaffham Road
Burwell Cambridge CB5 0AN(GB)

(72) Erfinder: Johnson, Brian Frederick Gilbert, Dr.
11 Ascham Lane
Whittlesford Cambridge CB2 4NT(GB)

(72) Erfinder: Meier, Kurt, Dr.
Ulmenstrasse 11
CH-4123 Allschwil(CH)

(54) Photopolymerisation mittels organometallischer Salze.

(57) 1,2-Epoxyde werden durch Belichtung mit aktinischer
Strahlung in Gegenwart eines Salzes der Formel



worin Y eine Aren- oder Dienyliumgruppe bedeutet, Q ein Atom gewisser d-Block-Übergangselemente, wie Mangan und Eisen, darstellt, a eine positive ganze Zahl ist, M ein Atom eines Metalls oder Nichtmetalls darstellt, n 4, 5 oder 6 ist und X für F oder Cl steht, ausser dass MX_n^- auch $Sb(OH)_4$ bedeuten kann, polymerisiert bzw. gehärtet.

Typische solche Salze sind π -Toluoltricarbonyl-mangenhexafluorophosphat und Tricarbonyl-(1-methyl-cyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat.

Photopolymerisation mittels organometallischer Salze

Vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die 1,2-Epoxyde und gewisse Typen organometallischer Salze sowie gegebenenfalls gewisse Typen von Photobeschleunigern enthalten. Ferner betrifft sie die Polymerisation solcher Zusammensetzungen mittels aktinischer Strahlung, die weitere Vernetzung so erhaltener polymerisierter Produkte durch Hitze in Gegenwart von Heisshärtern sowie die Verwendung der Zusammensetzungen als Oberflächenbeschichtungen, in Druckplatten, in gedruckten Schaltungen und in verstärkten Verbundstoffen sowie als Klebstoffe.

Aus verschiedenen Gründen hat es sich als wünschenswert erwiesen, die Polymerisation mittels aktinischer Strahlung einzuleiten. Durch den Einsatz von Photopolymerisationsmethoden kann man beispielsweise die Verwendung organischer Lösungsmittel mit den begleitenden Risiken der Toxizität, Brennbarkeit und Umweltverschmutzung und die Kosten zur Rückgewinnung des Lösungsmittels vermeiden. Photopolymerisation ermöglicht es, das Unlöslichwerden einer Zusammensetzung auf bestimmte Stellen, d.h. die bestrahlten, zu beschränken, und gestattet so die Herstellung von gedruckten Schaltungen und Druckplatten bzw. erlaubt eine Begrenzung der Bindung an Substrate auf die erforderlichen Bereiche. Ferner sind in Herstellungsverfahren Bestrahlungsmethoden häufig schneller als solche, die Erhitzen und eine nachfolgende Kühlstufe umfassen.

In der U.S. Patentschrift Nr. 3 709 861 sind härtbare Zusammensetzungen beschrieben, die (a) ein Epoxidharz, (b) ein Polycarbonylureanhydrid oder Polymercap-

- 2 -

tan als Härter und (c) ein Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl als lichtaktivierbaren Beschleuniger enthalten. Wenn Härtung erfolgen soll, werden die Zusammensetzungen 10 Minuten bis 8 Stunden lang mit aktinischer Strahlung belichtet (in den Beispielen werden Bestrahlungszeiten von 15 Minuten bis 3 Stunden angewandt). Belichtung bei Raumtemperatur ergibt eine berührungsfeste Härtung, doch kann die Zusammensetzung gleichzeitig mit oder nach der Belichtung 1 Stunde bis 3 Tage lang auf 50 bis 250°C erhitzt werden, um die Härtung zu beschleunigen und zu vervollständigen.

Es wurde nun gefunden, dass sich 1,2-Epoxide mittels gewisser Salze von Uebergangsmetallkomplexen mit Arenen und cyclischen Dienen photopolymerisieren lassen. Diese Salze sind im allgemeinen in flüssigen 1,2-Epoxiden löslich und somit unter Bildung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung leicht einarbeitbar, ohne dass man toxische oder brennbare Lösungsmittel oder komplizierte Dispergiereapparate anwenden müsste.

Die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen verwendeten Salze besitzen beim Erhitzen in Abwesenheit aktinischer Strahlung wenig oder keine Wirkung auf 1,2-Epoxide. So erfolgte bei 40 Stunden langem Erhitzen auf 150°C keine Gelierung einer 2 Gewichtsteile Tricarbonyl-(cyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-tetrafluoroborat und 100 Gewichtsteile eines handelsüblichen Epoxidharzes, des Diglycidyläthers des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, enthaltenden Zusammensetzung. Daraus folgt, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen wünschenswert lange Topfzeiten besitzen, wenn sie vor aktinischer Strahlung geschützt sind.

Gegenstand dieser Erfindung sind dementsprechend polymerisierbare Zusammensetzungen, die

- (a) eine mindestens eine 1,2-Epoxidgruppe enthaltende Verbindung bzw. ein Gemisch solcher Verbindungen und
- (b) eine wirksame Menge eines Salzes der Formel



- 3 -

worin Y eine Arengruppe oder Dienyliumgruppe bedeutet, Q ein Atom eines unter Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer; Niob, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber; Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold ausgewählten d-Block-Übergangsmetalls darstellt, a eine solche positive ganze Zahl ist, dass das Atom Q eine geschlossene Elektronenschalenkonfiguration aufweist, M ein Atom eines Metalls oder Nichtmetalls darstellt, n 4, 5 oder 6 und um eins grösser als die Wertigkeit von M ist und X für ein Fluor- oder Chloratom steht, mit der Massgabe, dass, wenn M Antimon darstellt, n 6 ist und fünf der Symbole X für Fluor stehen, eines auch eine Hydroxogruppe bedeuten kann, enthalten.

Gegenstand dieser Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Ueberführung einer mindestens eine 1,2-Epoxidgruppe enthaltenden Verbindung bzw. eines Gemischs solcher Verbindungen in höhermolekulares Material, welches darin besteht, dass man diese erfindungsgemässe Zusammensetzung aktinischer Strahlung aussetzt.

Wenn Y eine Arengruppe bedeutet, d.h. selbst ein 6-Elektronenligand ist, so kann es eine einkernige oder mehrkernige Gruppe, einschliesslich einer kondensierten Ringgruppe, sein. Vorzugsweise ist es eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkoxygruppen substituierte Kohlenwasserstoffgruppe und enthält vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome, wie Benzol, Toluol, Mesitylen, Naphthalin, Biphenyl, Phenanthren, Fluoren und Anthracen.

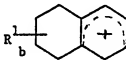
Wenn Y eine Dienyliumgruppe bedeutet, so ist es vorzugsweise eine cyclische Gruppe einer der folgenden Formeln



II



II



V

- 4 -



V



VI,

worin R^1 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine durch eine oder mehrere Oxycarbonylgruppen unterbrochene Alkylgruppe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht und b null, 1, 2 oder 3 ist.

Q steht vorzugsweise für Chrom, Kobalt, Nickel und insbesondere Eisen oder Mangan.

Das Atom M kann beispielsweise Eisen, Zinn, Wismut, Aluminium, Gallium, Indium, Titan, Zirkon, Scandium, Vanadium, Chrom oder Mangan, jedoch vorzugsweise Antimon, Arsen, Bor oder Phosphor darstellen. Das Kation MX_n^+ kann somit beispielsweise Tetrachloroaluminat oder Hexachloroferrat bedeuten, doch steht es vorzugsweise für Tetrafluoroborat, Hexafluoroarsenat, Hydroxopentafluoroantimonat, Hexafluoroantimonat oder Hexafluorophosphat.

Salze der Formel I, in denen Y eine Arengruppe bedeutet, lassen sich durch Erhitzen von beispielsweise Pentacarbonylmanganbromid mit einem Aren in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Behandlung des Produkts in wässriger Lösung mit beispielsweise Kaliumhexafluorophosphat zur Ausfällung des Arentricarbonylmangan-hexafluorophosphats herstellen (T.H. Coffield, V. Sandel und R.D. Closson, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5826).

Besonders bevorzugte einzelne Salze der Formel I, worin Y eine Arengruppe bedeutet, sind unter anderem die Hexafluorophosphate des η^5 -Toluoltricarbonylmangans, η^5 -Benzoltricarbonylmangans, η^5 -Mesitylentricarbonylmangans, η^5 -1-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalintricarbonylmangans, η^5 -Hexylbenzoltricarbonylmangans, η^5 -Methoxybenzoltricarbonylmangans und η^5 -Hexyloxybenzoltricarbonylmangans.

Diese Salze erfüllen die Forderung, dass das Zentral-

- 5 -

atom (Mangan) eine geschlossene Elektronenschalenkonfiguration besitzt, d.h. 18 Elektronen in seiner Valenzschale, wobei einwertiges Mangan mit seinem einfach positiven Kation 6 Elektronen, die Arengruppe 6 Elektronen und die drei Carbonylgruppen je 2 Elektronen beisteuern.

Salze der Formel I, worin Y eine Dienyliumgruppe bedeutet, sind ebenfalls allgemein bekannt.

Beispielsweise erhitzt man ein Dien mit einem Metallcarbonyl, wie Eisenpentacarbonyl, zur Bildung eines neutralen Komplexes, z.B. Tricarbonyl-(cyclohexa-1,3-dien)-eisen, und Abspaltung eines Hydridions aus dem Komplex mittels Triphenylmethyltetrafluoroborat ergibt das entsprechende Tricarbonyl-(cycloidiénylium)-eisen-tetrafluoroborat (E.O. Fischer und R.D. Fischer, Angew. Chem. 1960, 72, 919; A.J. Birch, K.B. Chamberlain, M.A. Haas and D.J. Thompson, J. Chem. Soc., Perkin 1, 1973, 1882). Das Hexafluorophosphat oder ein anderes gewünschtes Salz der Formel I lässt sich auf ähnliche Weise unter Verwendung von Triphenylmethylhexafluorophosphat bzw. entsprechender Salze herstellen.

Die Reaktion von Cyclopentadienyleisen-dicarbonylbromid mit Kohlenmonoxyd in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Aluminiumtribromid als Katalysator mit nachfolgender Hydrolyse und dann Behandlung mit Ammoniumhexafluorophosphat liefert Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat (E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber., 1961, 94, 1200).

Die Umsetzung eines Cyclopentadienyleisen-dicarbonylhalogenids mit Kohlenmonoxyd in Acetonlösung mit Natriumtetraphenylborat ergibt Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-eisen-tetraphenylborat (A. Davison, M.L.H. Green und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1961, 3172), aus dem sich Salze, wie das Tetrafluoroborat, herstellen lassen.

Auch kann man ein solches Cycloidiényleisen-dicarbonylhalogenid in Gegenwart eines Gemischs aus Hexafluorophosphorsäure und Propionsäureanhydrid carbonylieren, was Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-eisen-, Tricarbonyl-(cycloheptatrienyl)-eisen- und Tricarbonyl-(cyclooctatetraenyl)-eisen-

- 6 -

hexafluorophosphat ergibt (R.B. King, Inorg. Chem., 1962, 1, 964).

Tetracarbonyl-(cyclopentadienylum)-molybdän-hexafluorophosphat bzw. Tetracarbonyl-(cyclopentadienylum)-wolfram-hexafluorophosphat lassen sich durch Umsetzung des Cyclopentadienylmolybdän-tricarbonylchlorids bzw. der entsprechenden Wolframverbindung mit Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid und nachfolgende Behandlung des Tetracarbonyl-(cyclopentadienylum)-tetrachloroaluminats mit Ammoniumhexafluorophosphat herstellen (E.O. Fischer, K. Fichtel und K. Ofele, Chem. Ber., 1962, 95, 249-252).

Tetracarbonyl-(cyclopentadienyl)-chrom-tetrafluoroborat ist durch Umsetzung des Hydridotricarbonyl-(cyclopentadienyl)-chroms mit Bortrifluorid-dimethylätherat in Benzol in einer Kohlenmonoxydatmosphäre erhältlich (E.O. Fischer und K. Ulm, Z. Naturforsch., 1961, 16 B, 757).

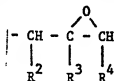
Besonders bevorzugte einzelne Salze der Formel I, worin Y eine cyclische Dienylumgruppe bedeutet, sind unter anderem Tricarbonyl-(cyclohexa-1,3-dienylum)-eisen-tetrafluoroborat, Tricarbonyl-(1-methylcyclohexa-2,4-dienylum)-eisen-hexafluorophosphat, Tricarbonyl-(1-methyl-4-methoxycyclohexa-2,4-dienylum)-eisen-hexafluorophosphat, Tricarbonyl-(2-methoxybicyclo[4.4.0]deca-2,4-dienylum)-eisen-hexafluorophosphat, Tricarbonyl-(1-(acetoxymethyl)-2-(methoxycarbonylacetoxymethyl)cyclohexa-2,4-dienylum)-eisen-hexafluorophosphat, Tricarbonyl-(1-äthyl-4-isopropoxycyclohexa-2,4-dienylum)-eisen-hexafluorophosphat und Tricarbonyl-(1-(methoxycarbonyl)-4-methoxycyclohexa-2,4-dienylum)-eisen-tetrafluoroborat.

Diese Salze erfüllen ebenfalls die Forderung, dass das Zentralatom (Eisen) eine geschlossene Elektronenschalenkonfiguration besitzt, wobei das Eisen 7 Elektronen, die Dienylumgruppe 5 und die Carbonylgruppen ebenfalls je 2 Elektronen (d.h. insgesamt 18) beisteuern.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,5 bis 7,5 und insbesondere 1 bis 5,0 Gewichtsteile (b) auf 100 Gewichtsteile (a).

- 7 -

Zu geeigneten Mono-1,2-epoxiden gehören Epichlorhydrin, Propylenoxyd, Glycidyläther einwertiger Alkohole oder Phenole, wie n-Butylglycidyläther oder Phenylglycidyläther, und Glycidylester von Monocarbonsäuren wie Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat. Vorzugsweise ist (a) ein Epoxidharz, d.h. eine durchschnittlich mehr als eine 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül enthaltende Verbindung, wie ein mehr als eine endständige, direkt an ein Sauerstoffatom gebundene Gruppe der Formel



VII,

worin entweder R^2 und R^4 je für ein Wasserstoffatom stehen, wobei R^3 dann ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, oder R^2 und R^4 zusammen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellen, wobei R^3 dann ein Wasserstoffatom bedeutet, enthaltendes Harz.

Als Beispiele für solche Harze seien Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester genannt, die durch Umsetzung einer zwei oder mehr Carbonsäuregruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin in Gegenwart von Alkali erhältlich sind. Solche Polyglycidylester können sich von aliphatischen Polycarbonsäuren, z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder dimerisierter oder trimerisierter Linolsäure, von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren, wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure, sowie von aromatischen Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, ableiten. Weitere geeignete Polyglycidylester kann man durch Polymerisation der Glycidylester von Vinylsäuren, insbesondere Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, erhalten.

Weitere Beispiele sind Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-äther, die durch Umsetzung einer mindestens zwei freie alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül

- 8 -

enthaltenden Verbindung mit dem entsprechenden Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder auch in Gegenwart eines sauren Katalysators mit nachfolgender Alkalibehandlung, erhältlich sind. Diese Aether lassen sich aus acyclischen Alkoholen, wie Aethylenglykol, Diäthylenglykol und höheren Poly-(oxyäthylen)-glykolen, Propan-1,2-diol und Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Poly-(epichlorhydrin), aus cycloaliphatischen Alkoholen, wie Resorcin, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohex-3-en, und aus Alkoholen mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-anilin und p,p'-Bis-(2-hydroxyäthyl-amino)-diphenylmethan, herstellen. Man kann sie ferner aus einkernigen Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, und mehrkernigen Phenolen, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (sonst als Bisphenol F bekannt), 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-äthan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (sonst als Bisphenol A bekannt), 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie aus Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Furfural mit Phenol selbst bzw. durch Chloratome oder Alkylgruppen mit jeweils bis zu 9 Kohlenstoffatomen ringsubstituiertem Phenol, wie 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol und 4-tert.-Butylphenol, gebildeten Novolaken herstellen.

Poly-(N-glycidyl)-verbindungen kommen ebenfalls in Betracht, z.B. die N-Glycidyl-derivate von Aminen, wie Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan und Bis-(4-methylaminophenyl)-methan, Triglycidylisocyanurat und N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Aethylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff, und Hydantoinen, wie 5,5'-Dimethylhydantoin. Im allgemeinen sind diese jedoch nicht bevorzugt.

Ferner kommen Poly-(S-glycidyl)-verbindungen in Frage, z.B. Di-(S-glycidyl)-derivate von Dithiolen, wie Aethan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-äther, doch sind

- 9 -

auch diese nicht bevorzugt.

Beispiele für Epoxidharze mit Gruppen der Formel VII, worin R^2 und R^4 zusammen eine $-CH_2CH_2-$ -Gruppe darstellen, sind Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-Äther, 2,3-Epoxycyclopentylglycidyläther und 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-Äthan.

Auch kann man Epoxidharze mit an verschiedene Arten von Heteroatomen gebundenen 1,2-Epoxidgruppen einsetzen, z.B. den Glycidyläther/Glycidylester der Salicylsäure.

Ebenfalls in Betracht kommen Epoxidharze, in denen einige oder sämtliche Epoxidgruppen mittelständig sind, wie Vinylcyclohexendioxyd, Limonendioxyd, Dicyclopentadiendioxyd, 4-Oxatetracyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]undec-9-ylglycidyläther, 1,2-Bis-(4-oxatetracyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]undec-9-yloxy)-Äthan, der 3,4-Epoxycyclohexylmethylester der 3',4'-Epoxycyclohexancarbonsäure sowie dessen 6,6'-Dimethylderivat, der Bis-(3,4-epoxycyclohexancarbonsäureester) des Äthylenglykols, 3-(3,4-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan sowie epoxidierte Butadiene oder Copolymere von Butadien mit Äthylenverbindungen, wie Styrol und Vinylacetat.

Gewünschtenfalls kann man Epoxidharzgemische einsetzen.

Erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendete Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther zweiwertiger Phenole, wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, sowie zweiwertiger aliphatischer Alkohole, wie Butan-1,4-diol.

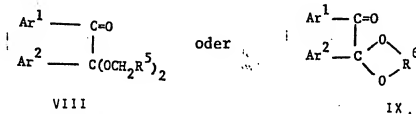
Bedeutet Y eine Arengruppe, so wird es normalerweise notwendig sein, sowohl Hitze als auch aktinische Strahlung zur Härtung einwirken zu lassen, falls die Epoxidgruppen in (a) der Formel VII entsprechen; bei solchen Salzen wird die Verwendung von Epoxidharzen mit direkt an cycloaliphatische Kohlenstoffatome gebundenen 1,2-Epoxidgruppen bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ferner einen Photobeschleuniger. Es wurde gefunden, dass durch Einarbeitung geeigneter Photobeschleuniger die Härtungsgeschwindigkeit weiter erhöht wird, was kürzere Belichtungszeiten und/oder die Anwendung weniger starker

- 10 -

Bestrahlungsquellen ermöglicht.

Zu als Photobeschleuniger geeigneten Substanzen gehören die Ketale aromatischer Diketone, insbesondere Verbindungen der Formel



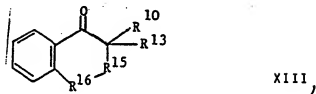
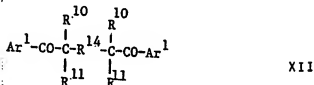
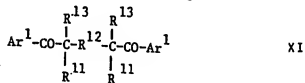
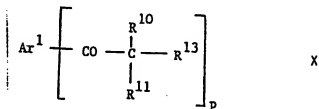
worin R^5 für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen, eine Aralkenylgruppe mit 8 oder 9 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel $(\text{CH}_2)_m \text{R}^7$ steht, wobei R^7 ein Halogenatom oder eine Gruppe der Formel $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$, OAr^3 , SAr^3 , $-\text{OCOR}^8$ oder $-\text{COOR}^8$ bedeutet und m 1, 2 oder 3 ist, R^6 für eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^9)-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^9)\text{CH}_2-$, R^8 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^9 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen sowie Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander je eine gegebenenfalls durch bis zu 3 unter Halogenatomen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Phenylgruppen ausgewählte Substituenten substituierete Phenylgruppe darstellen.

Beispiele für Verbindungen der Formel VIII sind Benzildimethylketal, Benzildiäthylacetal, Benzil-di-(2-methoxyäthyl)-ketal und Benzil-di-(2-chloräthyl)-ketal. Verbindungen der Formel IX sind beispielsweise 2-Phenyl-2-benzoyl-4-methyl-1,3-dioxolan und 2-Phenyl-2-benzoyl-1,3-dioxan. Benzildimethylketal wird als Photosensibilisator besonders bevorzugt.

Verbindungen der Formel VIII bzw. IX sind in der britischen Patentschrift Nr. 1 390 006 beschrieben, wo sie zur Photopolymerisation und Photovernetzung äthylenisch ungesättigter Verbindungen, wie Methylacrylat, styrolhaltigen Polyester auf Maleinsäuregrundlage und Diallylphthalat-präpolymeren, eingesetzt werden.

- 11 -

Weitere als Photobeschleuniger geeignete Substanzen umfassen aromatisch-aliphatische Ketone einer der Formeln



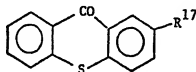
worin Ar^1 die oben angegebene Bedeutung hat, R^{10} und R^{11} je eine einwertige aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Gruppe oder zusammen mit dem daran gebundenen Kohlenstoffatom eine Cycloalkylengruppe, R^{12} eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung oder einen zweiwertigen organischen Rest, R^{13} eine Hydroxyl- oder Aminogruppe oder eine einwertige, verätherte oder silylierte solche Gruppe, R^{14} eine zweiwertige Amino-, Aether- oder Siloxygruppe, R^{15} eine direkte chemische Bindung oder $-\text{CH}_2-$ und R^{16} $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ bedeuten.

Diese Verbindungen, zu deren bevorzugten Mitgliedern 2-Allyloxy-2-methylpropiofenon, 2-Benzoyloxy-2-methylpropiofenon, 2-Hydroxy-2-methyl-p-phenoxypropiofenon, 1-Benzoylcyclohexanol, 1-Benzoylcyclopentanol und Bis-(4-(α -hydroxyisobutyryl)-phenyl)-äther gehören, sind in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 003 002 ebenfalls als Photopolymeri-

- 12 -

sationskatalysatoren für äthylenisch ungesättigte Verbindungen und als Photovernetzer für Polyolefine beschrieben.

Weitere zur Erhöhung der Photopolymerisationsgeschwindigkeit von 1,2-Epoxiden durch Salze der Formel I verwendbare Verbindungen sind 2-substituierte Thioxanthone der Formel



XIV,

worin R^{17} entweder ein Chloratom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie eine Isopropyl- oder tert.-Butylgruppe, darstellt. Verbindungen der Formel XIV, insbesondere die 2-Chlorverbindung, werden industriell als Photopolymerisationskatalysatoren für äthylenisch ungesättigte Verbindungen und als Photovernetzer für Polyolefine eingesetzt.

Es ist daher unerwartet, dass Verbindungen der Formeln VIII bis XIV die photoinduzierte Polymerisation von 1,2-Epoxiden mittels organometallischer Salze beschleunigen.

Vorzugsweise werden 0,5 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Photobeschleuniger, berechnet auf das Gewicht von (a), eingearbeitet.

In der Photopolymerisationsstufe wird vorzugsweise aktinische Strahlung einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm verwendet. Zu geeigneten Quellen aktinischer Strahlung gehören Kohlelichtbögen, Quecksilberdampflichtbögen, Fluoreszenzlampen mit ultraviolettes Licht aussendenden Leuchtstoffen, Argon- und Xenonglimmlampen, Wolframlampen und photographische Flutlampen. Darunter sind Quecksilberdampflichtbögen, insbesondere Hühnersonnen, fluoreszierende Hühnersonnen und Metallhalogenidlampen am besten geeignet. Die zur Beleuchtung erforderliche Zeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem beispielsweise der jeweils verwendeten polymerisierbaren Substanz, der Art der Lichtquelle und deren Abstand vom bestrahlten Material. Der mit der Photopolymerisationstechnik vertraute Fachmann kann leicht geeignete

- 13 -

Zeiten bestimmen. Wenn es wie in einem unten beschriebenen Verfahren erforderlich ist, das Produkt so zu photopolymerisieren, dass es beim Erhitzen mit einem damit vermischten Heiss Härter noch härter ist, dann muss die Bestrahlung natürlich bei einer Temperatur durchgeführt werden, die unter derjenigen liegt, bei der wesentliches Heiss härten des photopolymerisierten Produkts mittels des Heiss härters eintreten würde.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind als Oberflächenbeschichtungen verwendbar. Dabei kann man sie auf Substrate wie, Stahl, Aluminium, Kupfer, Cadmium, Zink, Papier oder Holz, aufbringen, vorzugsweise als Flüssigkeit, und bestrahlen. Bei teilweiser Polymerisation der Beschichtung, wie mittels Bestrahlung durch eine Maske hindurch, lassen sich die unbelichteten Stellen mit einem Lösungsmittel zur Entfernung der unpolymerisierten Anteile auswaschen, während die photopolymerisierten, unlöslichen Anteile an Ort und Stelle verbleiben. So lassen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zur Herstellung von Druckplatten und gedruckten Schaltungen verwenden. Methoden zur Herstellung von Druckplatten und gedruckten Schaltungen aus photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sind wohl bekannt (siehe z.B. britische Patentschrift Nr. 1 495 746).

Die Zusammensetzungen sind auch als Klebstoffe verwendbar. Eine Schicht der Zusammensetzung kann zwischen zwei Oberflächen von Gegenständen verstrichen werden, von denen mindestens eine für aktinische Strahlung durchlässig ist, z.B. aus Glas, und der Aufbau wird dann bestrahlt und gewöhnlichenfalls zur Vollendung der Polymerisation erhitzt.

Die Zusammensetzungen sind ferner nützlich zur Herstellung faserverstärkter Verbundstoffe, einschliesslich flächenförmiger Premix-Pressmassen.

Man kann sie direkt in flüssiger Form auf die Verstärkungsfasern (einschliesslich Spinnfäden, Filamenten und Whiskers), die als gewebtes oder ungewebtes Tuch, gerichtete Fasern oder geschnittene Spinnfäden vorliegen können, aufbringen.

Den faserverstärkten Verbundstoff kann man nach

- 14 -

einem diskontinuierlichen Verfahren herstellen, wobei das faserige Verstärkungsmaterial auf einen zweckmässig unter schwacher Spannung gehaltenen Film der photopolymerisierten Zusammensetzung gelegt wird, wobei man gewünschtenfalls einen zweiten solchen Film darüberlegen kann, und der Aufbau wird unter Erhitzen verpresst. Man kann ihn auch kontinuierlich herstellen, wie durch Inberührungbringen des faserigen Verstärkungsmaterials mit einem Film der photopolymerisierten Zusammensetzung, dann gewünschtenfalls einen zweiten solchen Film auf die Rückseite des faserigen Verstärkungsmaterials legen und Hitze und Druck zur Einwirkung bringen. Zweckmässiger trägt man zwei solche, vorzugsweise auf der Rückseite durch Bänder oder abziehbare Folien abgestützte Filme gleichzeitig so auf das faserige Verstärkungsmaterial auf, dass jede freiliegende Fläche damit in Berührung kommt. Bei Verwendung zweier solcher Filme können diese gleich oder verschieden sein.

Mehrlagige Verbundstoffe lassen sich durch Erhitzen von Filmzwischenlagen und Schichten aus einem oder mehreren faserigen Verstärkungsmaterialien unter Druck herstellen. Bei gerichteten Fasern als Verstärkungsmaterial können aufeinanderliegende Schichten von diesen in kreuzweiser Anordnung ausgerichtet sein.

Mit dem faserigen Verstärkungsmaterial kann man auch weitere Verstärkungstypen, wie Metall-, Kunststoff- oder Gummifolien, verwenden.

Bei der Herstellung von flächenförmigen Premix-Pressmassen wird eine erfindungsgemässe Zusammensetzung mit dem Verstärkungsmaterial aus geschnittenen Spinnfäden und jeglichen weiteren Komponenten schichtweise durch Trägerfolien hindurch mit der Strahlung belichtet.

Die polymerisierbare Zusammensetzung wird vorzugsweise so aufgebracht, dass der Verbundstoff insgesamt 20 bis 80 Gew.-% dieser Zusammensetzung und entsprechend 80 bis 20 Gew.-% Verstärkung enthält. Besonders bevorzugt werden insgesamt 30 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung eingesetzt.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind zur

- 15 -

Herstellung von Kitten und Spachtelmassen verwendbar. Sie können als Tauchüberzüge eingesetzt werden, wobei ein zu beschichtender Gegenstand in die flüssige Zusammensetzung eingetaucht und herausgezogen und der anhaftende Ueberzug zur Photopolymerisation und somit Verfestigung bestrahlt und gewünschtenfalls danach erhitzt wird.

Es wurde gefunden, dass es möglich ist, unter Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen Epoxidharze in zwei Stufen zu härten; das Harz wird zunächst durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung in Gegenwart eines organometallischen Salzes der Formel I und eines latenten, hitzeaktivierbaren Vernetzungsmittels für das Epoxidharz in die teilweise gehärtete B-Stufe überführt, und in einer zweiten Stufe wird die teilweise gehärtete Zusammensetzung so erhitzt, dass sie durch das hitzeaktivierbare Vernetzungsmittel ausgehärtet wird. Somit kann man eine flüssige oder halbflüssige Zusammensetzung herstellen, die dann geformt oder zum Tränken eines Substrats verwendet werden kann, während sie zur Verfestigung bestrahlt wird; gewünschtenfalls wird der verfestigte Körper dann erhitzt, um das Harz auszuhärten.

Ein anderer Gegenstand dieser Erfindung ist dementsprechend die Bestrahlung eines Epoxidharzes in Gegenwart einer zur Polymerisation des Epoxidharzes wirksamen Menge eines organometallischen Salzes der Formel I und einer härtenden Menge eines latenten Heisshärters für das Epoxidharz zur Bildung eines B-Stufenprodukts und gewünschtenfalls die Aushärtung der Zusammensetzung durch Erhitzen.

Ein weiterer Gegenstand ist eine Zusammensetzung, die ein Epoxidharz, eine zu dessen Polymerisation bei Bestrahlung der Zusammensetzung mit aktinischer Strahlung wirksame Menge eines organometallischen Salzes der Formel I und eine härtende Menge eines latenten Heisshärters für das Epoxidharz enthält.

Zu geeigneten hitzeaktivierbaren Vernetzungsmitteln für die Epoxidharzzusammensetzungen zählen Polycarbonsäureanhydride, Komplexe von Aminen, insbesondere primären oder

- 16 -

tertiären aliphatischen Aminen, wie Aethylamin, Trimethylamin und n-Octyldimethylamin, mit Bortrifluorid oder Bortrichlorid und latente Bortrifluoridchelate. Aromatische Polyamine und Imidazole werden üblicherweise nicht vorgezogen, da man dabei eher unbefriedigende Ergebnisse erzielt, möglicherweise wegen einer Reaktion zwischen dem freigesetzten sauren Katalysator und dem Amin. Dicyandiamid lässt sich erfolgreich einsetzen, vorausgesetzt dass es als verhältnismässig grobe Teilchen vorliegt.

Die zur Heisshärtung erforderliche Temperatur und Erhitzungsdauer sowie die Anteile an hitzeaktivierbarem Härter lassen sich leicht durch Serienversuche feststellen und sind ohne weiteres aus den wohlbekannten Tatsachen über die Heisshärtung von Epoxidharzen herleitbar.

Dank der in den Zusammensetzungen enthaltenen Gruppen, über die sie nach der Photopolymerisation heissgehärtet werden können, sind sie besonders nützlich bei der Herstellung mehrschichtiger gedruckter Schaltungen.

Üblicherweise wird eine mehrschichtige gedruckte Schaltung aus mehreren, zweiseitig bedruckten Leiterplatten aus Kupfer hergestellt, die übereinander gestapelt und voneinander durch Isolierfolien, meist aus mit einem Epoxidharz in der B-Stufe imprägnierten Glasfasern, getrennt sind. Wenn der Schicht des photopolymerisierbaren Epoxidharzes in der Leiterplatte kein Heiss Härter beigemischt ist, so kann dieser in die mit den Platten alternierenden Isolierschichten eingearbeitet werden, wobei diese Schichten zweckmässig aus einem Epoxidharzpräreg bestehen; vorausgesetzt, dass dieser nicht zu dick ist, wandert eine genügende Menge des in dem Präreg enthaltenen Heiss Härters aus, um Vernetzung des photopolymerisierten Epoxidharzes einzuleiten. Der Stapel wird erhitzt und zwecks Verbund der Schichten verpresst. Herkömmliche photopolymerisierbare Materialien bilden jedoch weder mit Kupfer noch mit harz imprägnierten Glasfaserbögen starke Verbindungen. Ein mit dem Photopolymer verbundener, das Kupfer noch bedeckender Stapel ist deshalb an sich schwach, und im Gebrauch kann Schichtentrennung auftreten. Es ist deshalb

- 17 -

Übliche Praxis, das verbleibende Photopolymer nach der Aetzstufe entweder mittels starker Lösungsmittel oder durch eine mechanische Methode, z.B. mittels Bürsten, zu entfernen. Ein solches Abstreifverfahren kann das Kupfer der gedruckten Schaltung oder die Oberfläche des Schichtkörpers, auf dem die Schaltung liegt, beschädigen, so dass ein Bedarf für eine Methode besteht, bei welcher die Notwendigkeit, das photopolymerisierte Material vor der gegenseitigen Verbindung der Platten zu entfernen, entfallen würde. Die Gegenwart der restlichen 1,2-Epoxidgruppen bedeutet, dass beim Verbinden der Platten Vernetzung eintreten kann, was zu guter Haftung am Kupfer und am harzimpregnierten Glasfasersubstrat führt und damit die eben erwähnte Notwendigkeit ausschaltet.

Bei einer weiteren Anwendung mit Heisshärtung nach der Photopolymerisation der erfindungsgemässen Zusammensetzungen handelt es sich um das Fadenwickelverfahren. Dabei wird ein Endloskabel der Faserverstärkung mit einer einen latenten Heiss Härter für Epoxidharze enthaltenden Zusammensetzung getränkt und dann unter Belichtung des Wickels mit aktinischer Strahlung um einen Dorn gewickelt. Solche Fadenwickel besitzen noch ein gewisses Ausmass an Biegsamkeit, so dass der Dorn leichter entfernbar ist, als wenn ein starrer Wickel in einer Stufe gebildet würde. Erforderlichenfalls erhitzt man den Wickel zur Vernetzung der Zusammensetzung.

Bei einer weiteren solchen Anwendung wird eine Schicht der Zusammensetzung in flüssiger Form bestrahlt, bis sie sich verfestigt, was einen Filmkleber ergibt, der dann zwischen zwei zu verbindende Oberflächen in Berührung damit eingelegt wird, und der Aufbau wird erhitzt, um die Vernetzung der Zusammensetzung zu Ende zu führen. Der Film kann auf einer Seite mit einer abziehbaren Trennfolie versehen sein. Der Aufbau ist häufig leichter zu handhaben, wenn der Film eine klebrige Oberfläche besitzt. Diese lässt sich dadurch erzielen, dass man den Film mit einer bei Raumtemperatur klebrigen Substanz überzieht, die aber unter den zur Vernetzung der Zusammensetzung angewandten Hitze-

- 18 -

bedingungen zu einem harten, unlöslichen, unschmelzbaren Harz vernetzt. Ein genügendes Ausmass an Klebrigkeit besteht jedoch häufig ohne zusätzliche Behandlung, insbesondere wenn die Polymerisation der Zusammensetzung nicht zu weit fortgeschritten ist. Als Verklebungssubstrate eignen sich unter anderem Metalle, wie Eisen, Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel und Aluminium, Keramik, Glas und Gummiarten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Falls nicht anders angegeben, sind Teile Gewichtsteile.

Epoxidharz I bedeutet einen Diglycidyläther des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans mit einem Epoxidgehalt von 5,2 val/kg.

Epoxidharz II bedeutet den 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-ester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure.

Epoxidharz III bedeutet ein vorverlängertes Epoxidharz mit einem Epoxidgehalt von 2,30 val/kg, das durch Umsetzung von Bisphenol-A-diglycidyläther (38,56 Teile) mit Bisphenol A (10,82 Teile) in herkömmlicher Weise hergestellt wurde.

Epoxidharz IV bedeutet einen Diglycidyläther des 1,4-Butandiols mit einem Epoxidgehalt von 9,35 val/kg.

Epoxidharz V bedeutet einen epoxidierten Bisphenol-A-novolak mit einem Erweichungspunkt von 72°C und einem Epoxidgehalt von 4,9 val/kg.

Die in diesen Beispielen eingesetzten Organoeisensalze werden nach A.J. Birch u.a., a.a.O., hergestellt. π -1-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-tricarbonylmanganhexafluorophosphat

Dieses wird nach der Methode von T.H. Coffield, V. Sandel und R.D. Closson, a.a.O., hergestellt.

Man rührt ein Gemisch aus Pentacarbonylmanganbromid (2,5 g), Aluminiumchlorid (2 g) und 1-Methylnaphthalin 6 Stunden unter Stickstoff bei 100°C. Man kühlt ab und hydrolysiert mit 100 g Eiswasser und versetzt die abgetrennte wässrige Lösung mit in 30 ml Wasser gelöstem Kaliumhexafluorophosphat (1,7 g). Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert,

- 19 -

mit Eiswasser gewaschen und 16 Stunden bei $40^{\circ}\text{C}/13\ 000\ \text{N/m}^2$ getrocknet. Das Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 175°C (Zers.).

(Gefunden: C, 39,55; H, 3,25; F, 26,6; Mn, 12,6; P, 7,2,
Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{MnO}_3\text{P}$: C, 39,09; H, 3,28; F, 26,50;
Mn, 12,77; P, 7,20%).

π -Toluol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat

Dieses wird auf ähnliche Weise nach der Methode von T.H. Coffield u.a. (a.a.O.) hergestellt. Das Produkt schmilzt über 250°C .

(Gefunden: C, 31,9; H, 2,2; F, 31,7; Mn, 14,8.
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{MnO}_3\text{P}$: C, 31,94; H, 2,14; F, 30,31;
Mn, 14,61; O, 12,76; P, 8,24%).

η -Methoxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat

Unter Stickstoff erhitzt man ein Gemisch aus Penta-carbonylmanganbromid (2,5 g), Aluminiumchlorid (2 g) und Methoxybenzol (30 ml) 3,5 Stunden unter Rühren auf 110°C . Man kühlt ab und hydrolysiert mit 100 g Eiswasser und versetzt die abgetrennte wässrige Lösung mit in 30 ml Wasser gelöstem Kaliumhexafluorophosphat (1,7 g). Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und 16 Stunden bei $40^{\circ}\text{C}/13\ 000\ \text{N/m}^2$ getrocknet. Das Produkt schmilzt über 290°C .

(Gefunden: C, 30,5; H, 2,2; F, 29,6; Mn, 13,4.
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{MnO}_4\text{P}$: C, 30,64; H, 2,06; F, 29,07;
Mn, 14,01).

η -Hexyloxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat

Dieses wird auf ähnliche Weise wie die entsprechende Methoxybenzolverbindung hergestellt, unter Ersatz des Methoxybenzols durch Hexyloxybenzol (30 ml). Das Produkt schmilzt bei $146-151^{\circ}\text{C}$.

η -Hexylbenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat

Dieses wird auf ähnliche Weise wie die entsprechende Methoxybenzolverbindung hergestellt, wobei man Hexylbenzol (10 ml) zusammen mit Octan (20 ml) anstelle des Methoxybenzols verwendet. Das Produkt schmilzt bei $148-151^{\circ}\text{C}$.
(Gefunden: C, 39,9; H, 4,1; F, 25,8; Mn, 12,0.

- 20 -

Berechnet für $C_{15}H_{18}F_6MnO_3P$: C, 40,38; H, 4,07; F, 25,55; Mn, 12,31).

BEISPIELE 1-6

Man vermischt Epoxidharz I und Tricarbonyl-(cyclohexadienylum)-eissalze wie in der nachfolgenden Tabelle angeführt, zieht die Zusammensetzungen als 6 μ m dicke Filme auf Weissblech auf und setzt diese dann im Abstand von 20 cm der Strahlung einer Mitteldruckquecksilberlichtbogenlampe (80 W pro cm) für die angegebene Zeit aus. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I angeführt.

TABELLE I

Beispiel Nr.	Komplex		Bestrahlungszeit	Ergebnis
	Name	Gewichtsmenge auf Harz		
1	Tricarbonyl-(cyclohexa-1,3-dienylium)-eisen-tetrafluoroborat	2%	2 Minuten	etwas klebriger Film, der beim Stehen klebfrei wird
2	Tricarbonyl-(1-methylcyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	3%	2 Minuten	klebfreier Film
3	Tricarbonyl-(1-methyl-4-methoxycyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	2%	2 Minuten	klebfreier Film
4	Tricarbonyl-(2-methoxybicyclo[4.4.0]deca-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	3%	40 Sekunden	klebfreier Film
5	Tricarbonyl-(1-(acetoxymethyl)-2-(methoxycarbonylacetoxymethyl)-cyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	4%	2 Minuten	etwas klebriger Film, der beim Stehen klebfrei wird
6	Tricarbonyl-(1-(methoxycarbonyl)-4-methoxycyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-tetrafluoroborat	3%	2 Minuten	etwas klebriger Film, der beim Stehen klebfrei wird
-	ohne	-	20 Minuten	keine Wirkung

BEISPIELE 7-8

Man verfährt wie in Beispielen 1 bis 6 mit Epoxidharz
II. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

TABELLE II

Beispiel Nr.	Komplex		Bestrahlungszeit	Ergebnis
	Name	Gewichtsmenge auf Harz		
7	Tricarbonyl-(1-methylcyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	3%	2 Minuten	etwas klebriger Film, der beim Stehen klebfrei wird
8	Tricarbonyl-(2-methoxybicyclo[4.4.0]-deca-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat	3%	5 Sekunden	klebfreier Film

BEISPIEL 9

Man bringt ein Gemisch aus 5 g Epoxidharz II, 0,2 g η -1-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-tricarbonyleisen-hexafluorophosphat und 1 Tropfen handelsüblichem Verlaufmittel (einem Fluorkohlenstoff) wie in Beispielen 1 bis 6 auf Weissblech auf. Nach 12 Sekunden Bestrahlung wird der Film klebfrei. Nach 10 Minuten Erhitzen auf 100°C widersteht der Film 12-13-maligem Reiben bei der Norm-Acetonreibprüfung auf Lösungsmittelbeständigkeit, bei der ein in Aceton getränkter Wattebausch über die Oberfläche gerieben wird.

BEISPIEL 10

Man löst Epoxidharz III (49,38 Teile) in einem Gemisch aus Aceton (14,81 Teile) und Aethylmethylketon (34,57 Teile). Dazu gibt man η -Toluol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (1,5 Teile) und streicht die homogene Lösung auf eine kupferkaschierte Platte aus Epoxidharz/Glaslaminat mittels einer 24 μ -Auftragswalze (d.h. der nasse Film ist 24 μ dick). Nach 20 Minuten Trocknen bei 75°C wird der Ueberzug 3 Minuten durch einen Stouffer-21-Stufenkeil hindurch mit einer 5 000 W Metallhalogenidlampe bestrahlt. Die Platte wird 3 Minuten bei 80°C erhitzt und dann mit Aethylmethyl-

- 23 -

keton entwickelt. Ätzen in 50%iger Ferrichloridlösung liefert ein Stufenbild Nr. 2.

BEISPIELE 11-13

Diese in Tabelle III angeführten Beispiele erläutern die Verwendung von Photoinitiatoren zusammen mit einem Komplex der Formel I zur Photopolymerisation eines Epoxidharzes. Dabei verfährt man wie in Beispielen 1 bis 6. In Beispiel 11 wird Epoxidharz II sowie in Beispielen 12 und 13 Epoxidharz I verwendet.

TABELLE III

Bei- spiel Nr.	Name	Komplex	Photoinitiator		Bestrahlungszeit zur Bildung eines klebfreien Films
			Name	Gewichts- menge auf Epoxidharz	
11	Tricarbonyl-(2-methoxy- bicyclo[4,4,0]deca-2,4- dienylum)-eisen- hexafluorophosphat		-	-	5 Sekunden
	Tricarbonyl-(2-methoxy- bicyclo[4,4,0]deca-2,4- dienylum)-eisen- hexafluorophosphat		Benzildimethyl- ketol	3%	1-2 Sekunden
12	Tricarbonyl-(1-methyl-4- methoxycyclohexa-2,4- dienylum)-eisen-hexa- fluorophosphat		-	-	3 Minuten
	Tricarbonyl-(1-methyl-4- methoxycyclohexa-2,4- dienylum)-eisen- hexafluorophosphat		Benzildimethyl- ketol	3%	1 Minute
13	Tricarbonyl-(1-äthyl-4- isopropoxycyclohexa-2,4- dienylum)-eisen- hexafluorophosphat		-	-	40 Sekunden
	Tricarbonyl-(1-äthyl-4- isopropoxycyclohexa-2,4- dienylum)-eisen- hexafluorophosphat		2-Chlorthioxanthon	4%	25 Sekunden

- 25 -

In Beispielen 14 bis 23 wird ein Epoxidharz photopolymerisiert und anschliessend heissgehärtet.

BEISPIEL 14

Man bringt ein Gemisch aus 5 Teilen Epoxidharz I, 0,2 Teilen Tricarbonyl-(1-Methyl-4-isopropoxycyclohexa-2,4-dienylium)-eisen-hexafluorophosphat und 0,2 Teilen Bortrichlorid/Trimethylaminkomplex als 6 µm dicken Ueberzug auf Weissblech auf und bestrahlt im Abstand von 20 cm 50 Sekunden mit einer Lampe (80 W pro cm). Der Film ist klebfrei. Beim Reiben mit einem in Aceton getränkten Wattebausch wird der Ueberzug nach zweimaligem Reiben angegriffen. Danach erhitzt man die Platte 1 Stunde auf 150°C, wonach der Ueberzug erheblich grössere Lösungsmittelbeständigkeit aufweist und 13-maligem solchem Reiben widersteht.

BEISPIEL 15

Man bringt ein Gemisch aus Epoxidharz I (100 Teile), *p*-Methoxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (3 Teile) und Aceton (3 Teile) als 8 µm dicken Ueberzug auf Weissblech auf. Der Ueberzug wird unter Verwendung einer Mitteldruckquecksilberlichtbogenlampe (80 W pro cm) im Abstand von 20 cm bestrahlt und dann im Ofen auf 120°C erhitzt. 30 Sekunden Bestrahlung mit nachfolgendem 10 Minuten langem Erhitzen liefert einen harten, klebfreien Film.

BEISPIEL 16

Man verfährt wie in Beispiel 15, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch *p*-Hexyloxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (3 Teile). 30 Sekunden Bestrahlung des Ueberzugs mit nachfolgendem 3 Minuten langem Erhitzen liefert einen klebfreien Film.

BEISPIEL 17

Man verfährt wie in Beispiel 15, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch *p*-Hexylbenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (3 Teile). 20 Sekunden Bestrahlung des Ueberzugs mit nachfolgendem, 1 Minute langem Erhitzen ergibt einen klebfreien Film.

BEISPIEL 18

Man verfährt wie in Beispiel 15, unter Verwendung

- 26 -

eines Gemischs aus Epoxidharz I (50 Teile), Epoxidharz II (30 Teile), Epoxidharz IV (20 Teile), η -Hexylbenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (3 Teile) und Aceton (3 Teile) anstelle des in Beispiel 15 eingesetzten Gemischs. 10 Sekunden Bestrahlung des Ueberzugs mit nachfolgendem, 1 Minute langem Erhitzen ergibt einen harten klebfreien Film.

BEISPIEL 19

Man verfährt wie in Beispiel 18, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch das gleiche Gewicht η -Hexyloxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat. 10 Sekunden Bestrahlung mit nachfolgendem, 2 Minuten langem Erhitzen liefert einen harten, klebfreien Film.

BEISPIEL 20

Man verfährt wie in Beispiel 18, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch das gleiche Gewicht η -Methoxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat. 10 Sekunden Bestrahlung mit nachfolgendem, 2 Minuten langem Erhitzen liefert einen klebfreien Film.

BEISPIEL 21

Man bringt ein Gemisch aus Epoxidharz V (60 Teile), Epoxidharz II (40 Teile), η -Methoxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat (3 Teile) und Aceton (5 Teile) als 8 μ m dicken Ueberzug auf Weissblech auf. Der Ueberzug wird unter Verwendung einer Mitteldruckquecksilberlampe (80 W pro cm) im Abstand von 20 cm bestrahlt und dann im Ofen auf 100°C erhitzt. 20 Sekunden Bestrahlung mit nachfolgendem, 3 Minuten langem Erhitzen ergibt einen klebfreien Film.

BEISPIEL 22

Man verfährt wie in Beispiel 21, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch das gleiche Gewicht η -Hexyloxybenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat. 20 Sekunden Bestrahlung mit nachfolgendem, 35 Sekunden langem Erhitzen ergibt einen klebfreien Film.

BEISPIEL 23

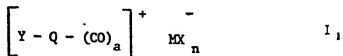
Man verfährt wie in Beispiel 21, unter Ersatz des Hexafluorophosphats durch das gleiche Gewicht η -Hexylbenzol-tricarbonylmangan-hexafluorophosphat. 10 Sekunden Bestrah-

- 27 -

lung mit nachfolgendem, 1 Minute langem Erhitzen liefert einen harten, klebfreien Film.

Patentansprüche:

1. Polymerisierbare Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- (a) eine mindestens eine 1,2-Epoxidgruppe enthaltende Verbindung bzw. ein Gemisch solcher Verbindungen und
- (b) eine wirksame Menge eines Salzes der Formel



worin Y eine Arengruppe oder Dienyliumgruppe bedeutet, Q ein Atom eines unter Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer; Niob, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber; Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold ausgewählten d-Block-Übergangsmetalls darstellt, a eine solche positive ganze Zahl ist, dass das Atom Q eine geschlossene Elektronenschalenkonfiguration aufweist, M ein Atom eines Metalls oder Nichtmetalls darstellt, n 4, 5 oder 6 und um eins grösser als die Wertigkeit von M ist und X für ein Fluor- oder Chloratom steht, mit der Massgabe, dass, wenn M Antimon darstellt, n 6 ist und fünf der Symbole X für Fluor stehen, eines auch eine Hydroxogruppe bedeuten kann, enthalten.

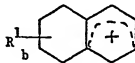
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkoxygruppen substituierte Arenkohlenwasserstoffgruppe bedeutet.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y eine cyclische Dienyliumgruppe einer der folgenden Formeln



II

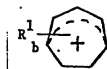


III

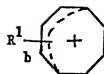


IV

- 29 -



V



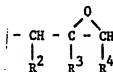
VI,

worin R^1 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine durch eine oder mehrere Oxycarbonylgruppen unterbrochene Alkylgruppe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht und b null, 1, 2 oder 3 ist, bedeutet.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Q Chrom, Kobalt, Nickel, Eisen oder Mangan darstellt.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Antimon, Arsen, Bor oder Phosphor darstellt.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als (a) ein Epoxidharz mit mehr als einer endständigen, direkt an ein Sauerstoffatom gebundenen Gruppe der Formel



VII,

worin entweder R^2 und R^4 je für ein Wasserstoffatom stehen, wobei R^3 dann ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet oder R^2 und R^4 zusammen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellen, wobei R^3 dann ein Wasserstoffatom bedeutet, vorliegt.

7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y in der Formel I eine Arengruppe bedeutet und als (a) ein Epoxidharz mit direkt an cycloaliphatische Kohlenstoffatome gebundenen 1,2-Epoxidgruppe vorliegt.

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner einen latenten Heisshärtter für das Epoxidharz enthalten.

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 7,5 Gewichtsteile (b) auf 100

- 30 -

Gewichtsteile (a) enthalten.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner einen Photobeschleuniger enthalten.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Diglycidyläther des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (Epoxidgehalt 5,2 val/kg) und Tricarbonyl-(2-methoxybicyclo[4.4.0]deca-2,4-dienyl)-eisen-hexafluorophosphat enthält.